

B17

METHOD FOR PRODUCTION OF FORMIC ACID FORMATES

Patent number: WO03040078**Publication date:** 2003-05-15**Inventor:** SLANY MICHAEL [DE]; SCHAEFER MARTIN [DE];
KARL JOERN [DE]; ROEPER MICHAEL [DE]**Applicant:** BASF AG [DE]; SLANY MICHAEL [DE]; SCHAEFER
MARTIN [DE]; KARL JOERN [DE]; ROEPER MICHAEL
[DE]**Classification:****- international:** C07C51/09; C07C53/02; C07C27/02**- european:****Application number:** WO2002EP12046 20021029**Priority number(s):** DE20011054715 20011109; DE20021010730 20020312**Also published as:**

EP1448505 (A1)

US2005010067 (A1)

CA2464762 (A1)

Cited documents:

US4218568

DE2653448

Abstract of WO03040078

The invention relates to a method for the production of formic acid formates, by reacting formic acid methyl esters with water and a basic compound, having a pKa value of the corresponding acid of the corresponding dissociation degree which is ≥ 3 , measured at 25 DEG C in aqueous solution, by separating the obtained methanol and by optionally adjusting the desired degree of acidity by adding formic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040078 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/09, (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
53/02, 53/02, 27/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/12046

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2002 (29.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 54 715.3 9. November 2001 (09.11.2001) DE
102 10 730.0 12. März 2002 (12.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SLANY, Michael [DE/DE]; Römerstrasse 12, 67281 Kirchheim (DE). SCHÄFER, Martin [DE/DE]; Kastanienweg 18, 67269 Grünstadt (DE). KARL, Jörn [DE/DE]; Jungbuschstrasse 3, 68159 Mannheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, 67157 Wachenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/040078 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF FORMIC ACID FORMATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMEISENSAUREN FORMIATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of formic acid formates, by reacting formic acid methyl esters with water and a basic compound, having a pK_a value of the corresponding acid of the corresponding dissociation degree which is ≥ 3 , measured at 25 °C in aqueous solution, by separating the obtained methanol and by optionally adjusting the desired degree of acidity by adding formic acid.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten, bei dem man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , gemessen bei 25 °C in wässriger Lösung, umsetzt, das gebildete Methanol abtrennt sowie optional den gewünschten Säuregehalt durch Zugabe von Ameisensäure einstellt.

Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten.

10 Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.

15 Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat so-
20 wie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

25 DE 424017 lehrt die Herstellung von Ameisensauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

30

Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind Ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden
35 Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen der Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird
40 beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.

US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von Ameisensauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit
45 dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

10 Nachteilig an den obengenannten Verfahren ist, dass pro Mol gebildetem Formiat durch die Umsetzung mit den basischen Verbindungen jeweils ein Mol Ameisensäure verbraucht wird und dadurch, bezogen auf die gesamte Wertschöpfungskette, aufwendig, kosten- und energieintensiv ist.

15

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches die obengenannten Nachteile nicht mehr besitzt, die Herstellung ameisenaurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe ermöglicht und eine einfache Verfahrensgestaltung mit niedrigen Investitionskosten erlaubt.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von ameisen-sauren Formiaten gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, umsetzt, das gebildete Methanol abtrennt sowie optional den gewünschten Säuregehalt durch Zugabe von Ameisensäure einstellt.

Als ameisen-saure Formiate sind Verbindungen und Gemische zu verstehen, welche Formiat-Anionen (HCOO^-), Kationen (M^{x+}) und Ameisensäure (HCOOH) enthalten. Sie können zusammen in Form eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit vorliegen und gegebenenfalls noch weitere Komponenten, wie beispielsweise weitere Salze, Zusatzstoffe oder Lösungsmittel wie etwa Wasser, enthalten. Im Allgemeinen können die ameisen-saure Formiate wiedergegeben werden durch die allgemeine Formel

40



in der M für ein ein- oder mehrwertiges, anorganisches oder organisches Kation steht, x eine positive Zahl ist und die Ladung des Kations angibt und y den molaren Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion wiedergibt. Der molare Anteil an Ameisensäure bezogen auf das Formiat-Anion y liegt im Allgemeinen bei

0,01 bis 100, bevorzugt bei 0,05 bis 20, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 5 und insbesondere bei 0,9 bis 3,1.

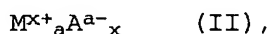
Die Natur des anorganischen oder organischen Kations M^{x+} ist prinzipiell unerheblich, sofern dieses unter den Bedingungen, unter denen das Ameisensäure Formiat gehandhabt werden soll, stabil ist. Darunter ist beispielsweise auch die Stabilität gegenüber dem reduzierend wirkendem Formiat-Anion zu verstehen. Als mögliche anorganische Kationen seien die ein- und/oder mehrwertigen Metallkationen der Metalle aus der Gruppe 1 bis 14, wie beispielsweise Lithium (Li^+), Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Cäsium (Cs^+), Magnesium (Mg^{2+}), Kalzium (Ca^{2+}), Strontium (Sr^{2+}) und Barium (Ba^{2+}), bevorzugt Natrium (Na^+), Kalium (K^+), Cäsium (Cs^+) und Kalzium (Ca^{2+}) genannt. Als mögliche organische Kationen seien unsubstituiertes Ammonium (NH_4^+) und durch ein oder mehrere Kohlenstoff-enthaltende Reste, welche gegebenenfalls auch miteinander verbunden sein können, substituiertes Ammonium, wie beispielsweise Methyllummonium, Dimethyllummonium, Trimethyllummonium, Ethyllummonium, Diethyllummonium, Triethyllummonium, Pyrrolidinium, N-Methylpyrrolidinium, Piperidinium, N-Methylpiperidinium oder Pyridinium genannt.

Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -PR- und/oder -PR₂ und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest). Bei dem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest kann es sich um einen einwertigen oder auch mehrwertigen, beispielsweise zwei- oder dreiwertigen Rest handeln.

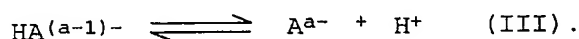
Zur Herstellung der Ameisensäuren Formiaten setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der korrespondierenden Säure in der entsprechenden Dissoziationsstufe von ≥ 3 , bevorzugt von $\geq 3,5$, besonders bevorzugt von ≥ 9 und ganz besonders bevorzugt von ≥ 10 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, um. Die basische Verbindung kann anorganischer oder organischer Natur sein. Bei der basischen Verbindung kann es sich um ein Salz oder

4

eine kovalente Verbindung handeln. Unter der korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe ist dabei die durch formale Addition eines Protons (H^+) gebildete Säure zu verstehen. Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um ein Salz handelt, kann dieses allgemein durch die Formel



in der M und x die unter (I) genannte Bedeutung besitzen und A einem anorganischem oder organischem Anion mit der Ladung "a-" entspricht, dargestellt werden. Die korrespondierende Säure der entsprechenden Dissoziationsstufe entspricht somit $HA^{(a-1)-}$. Die entsprechende und für den heranzuziehenden pK_a -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung lautet



Für den Fall, dass es sich bei der basischen Verbindung um eine kovalente Verbindung B handelt, lautet die für den heranzuziehenden pK_a -Wert maßgebliche Dissoziationsgleichung



Als Beispiele geeigneter basischer Verbindungen seien die Salze $M^{x+}_a A^{a-}_x$ (II), in denen M^{x+} für ein ein- oder mehrwertiges Metallkation eines Metalls wie oben beschrieben und A^{a-} für ein Anion wie in Tabelle 1a aufgelistet steht sowie die kovalenten Verbindungen B wie in Tabelle 1b aufgelistet, genannt.

30 Tabelle 1a:

Mögliche Anionen A^{a-} geeigneter basischer Verbindungen und pK_a -Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen.

35

Anionen A^{a-}	korrespondierende Säure	pK_a -Wert
Hydroxid (OH^-)	Wasser (H_2O)	14,0
Carbonat (CO_3^{2-})	Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	10,3
Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	Kohlensäure (H_2CO_3)	6,4
40 Borat (BO_3^{3-})	Hydrogenborat (HBO_3^{2-})	> 14
Hydrogenborat (HBO_3^{2-})	Dihydrogenborat ($H_2BO_3^-$)	> 14
Dihydrogenborat ($H_2BO_3^-$)	Borsäure (H_3BO_3)	9,3
Phosphat (PO_4^{3-})	Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-})	12,3
Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-})	Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$)	7,2
45 Formiat	Ameisensäure	3,8
Acetat	Essigsäure	4,8
Propionat	Propionsäure	4,9

5

Anionen A ^{a-}	korrespondierende Säure	pK _a -Wert
Oxalat (C ₂ O ₄ ²⁻)	Hydrogenoxalat (HC ₂ O ₄ ⁻)	4,2
2-Ethylhexanoat (C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-COO ⁻)	2-Ethylhexansäure (C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-COOH)	> 4

5

Tabelle 1b:

Mögliche kovalente Basen B als geeignete basische Verbindungen und pK_a-Werte (gemessen bei 25°C in wässriger Lösung) der korrespondierenden Säuren der entsprechenden Dissoziationsstufen.

10

kovalente Base B	korrespondierende Säure	pK _a -Wert
Ammoniak	Ammonium	9,3
Methylamin	Methylammonium	10,6
15 Dimethylamin	Dimethylammonium	10,7
Trimethylamin	Trimethylammonium	9,8
Ethylamin	Ethylammonium	10,7
Diethylamin	Diethylammonium	11,0
Triethylamin	Triethylammonium	10,8
20 Pyrrolidin	Pyrollidinium	11,3
N-Methylpyrrolidin	N-Methylpyrrolidinium	10,3
Piperidin	Piperidinium	11,1
N-Methylpiperidin	N-Methylpiperidinium	10,1
Pyridin	Pyridinium	5,3

25 Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als basische Verbindungen Lithiumhydroxid, Lithiumhydrogencarbonat, Lithiumcarbonat, Lithiumformiat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumformiat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumformiat und/oder Ammoniak und ganz besonders bevorzugt Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und/oder Kaliumformiat, insbesondere Natriumhydroxid, Natriumformiat, Kaliumhydroxid und/oder Kaliumformiat ein.

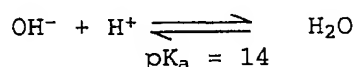
Die Art der Zugabe der basischen Verbindungen ist beim
 40 erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. Sie können in fester, flüssiger oder gasförmiger Form, als Reinsubstanz, als Substanzgemisch oder als Lösung zugegeben werden. Als Beispiele seien die Zugabe in Form wässriger Lösungen (z.B. wässrige Lösungen der Alkalisalze oder Ammoniakwasser), in Form fester
 45 Verbindungen (z.B. Pulver der Alkalisalze), in gasförmigem Zu-

6

stand (z.B. gasförmiger Ammoniak) genannt. Bevorzugt ist die Zugabe in Form ihrer wässrigen Lösungen.

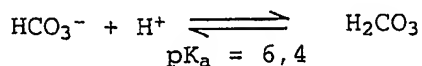
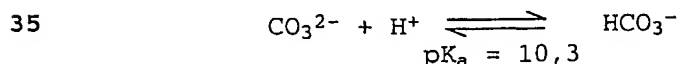
Auch die Reihenfolge der Zugaben der Edukte ist beim erfindungs-
 5 gemäßen Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. So ist es
 beispielsweise möglich, die basische Verbindung in fester oder
 flüssiger Form (z.B. als wässrige Lösung) vorzulegen und an-
 schließend den Ameisensäuremethylester unter Rühren flüssig oder
 gasförmig einzutragen. Es ist ferner möglich, den Ameisensäure-
 10 methylester in flüssiger Form vorzulegen und anschließend die ba-
 sische Verbindung zuzufügen. Des weiteren können natürlich die
 Edukte im gewünschten Verhältnis auch parallel zugegeben werden.

Das Molverhältnis von Ameisensäuremethylester zur basischen Ver-
 15 bindung ist für das Verfahren im Allgemeinen unwesentlich. In der
 Regel setzt man gegenüber der basischen Verbindung mindestens so-
 viel Ameisensäuremethylester ein, dass sich aufgrund der Reakti-
 onsstöchiometrie die gesamte basische Verbindung in Formiat um-
 setzt. Die maßgebliche Größe hierfür ist das sogenannte Moläqui-
 20 valent der basischen Verbindung, wobei hierbei alle Dissoziati-
 onsstufen, welche durch Addition von Protonen zu korrespondieren-
 den Säuren führen, welche einem pK_a -Wert von ≥ 3 , gemessen bei 25°C
 in wässriger Lösung, aufweisen, zu berücksichtigen sind. So führt
 beispielsweise ein Ameisensäuremethylester/Kaliumhydroxid-Mol-
 25 verhältnis von 2,0 zur Bildung von Kaliumdi-formiat $HCOOK * HCOOH$,
 da 1 Mol KOH 1 Moläquivalent entspricht:



30

Ein Ameisensäuremethylester/Kaliumcarbonat-Molverhältnis von 2,0
 führt hingegen zur Bildung von Kaliumformiat $HCOOK$, da 1 Mol K_2CO_3
 2 Moläquivalenten entspricht:



40

Je nach eingesetztem Molverhältnis von Ameisensäuremethylester
 zum Moläquivalent der basischen Verbindung erhält man als Umset-
 zungsprodukt ein Gemisch enthaltend Formiat $HCOO-M^{x+}_{1/x}$ (ohne Über-
 schuß an Ameisensäure) oder ameisen-saures Formiat (I)

45 $HCOO-M^{x+}_{1/x} * y HCOOH$ sowie Methanol, gegebenenfalls Wasser und
 gegebenenfalls Umsetzungsprodukte der basischen Verbindung.

7

Das gebildete Methanol trennt man beim erfindungsgemäßen Verfahren aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch ab, wobei dieses zuvor gegebenenfalls noch mit weiteren Komponenten, wie beispielsweise mit Ameisensäure versetzt werden kann. Die Methanol-Abtrennung
5 kann beispielsweise nach den üblichen, bekannten Verfahren, wie etwa durch Verdampfung erfolgen. Bei der Verdampfung von Methanol ist es auch möglich, einen Teil des eventuell vorhandenen Wassers, gegebenenfalls des gesamten Wassers, mit abzutrennen. Bevorzugt ist die Verdampfung von Methanol ohne nennenswerte Mengen an Wasser, da in diesem Fall überwiegend Methanol als Kondensat erhalten wird, welches beispielsweise erneut in der Darstellung von Ameisensäuremethylester durch Carbonylierung eingesetzt werden kann. Als weiteres Verfahren zur Abtrennung des gebildeten Methanols sei die Auskristallisation und Abtrennung des Formiats
15 $\text{HCOO}^-\text{M}^{x+}_{1/x}$ beziehungsweise des ameisen-sauren Formiats (I) $\text{HCOO}^-\text{M}^{x+}_{1/x} * y \text{HCOOH}$ genannt, bei dem eine Mutterlauge enthaltend Methanol und Formiat beziehungsweise ameisen-saures Formiat erhalten wird. Aus dieser Mutterlauge kann durch anschließende Destillation Methanol gewonnen werden. Das verbleibende Sumpf-
20 produkt wird vorteilhafterweise zur Formiat-Synthesestufe rückgeführt.

Wurde bei der genannten Umsetzung ein Produkt mit einem niedrigeren Ameisensäuregehalt als gewünscht erhalten (beispielsweise
25 ausschließlich Formiat, ohne Überschuß an Ameisensäure), so kann dem erhaltenen Gemisch nachträglich Ameisensäure zugegeben werden. Im Allgemeinen ist es vorteilhaft in diesem Falle zuerst das gebildete Methanol abzutrennen (z.B. destillativ) und anschließend durch Zugabe von Ameisensäure den gewünschten Säuregehalt
30 des ameisen-sauren Formiats einzustellen.

Wird die Umsetzung zwischen dem Ameisensäuremethylester, dem Wasser und der basischen Verbindung derart durchgeführt, dass zunächst nur Formiat (ohne Überschuß an Ameisensäure) oder Formiat
35 mit sehr geringem Überschuß an Ameisensäure gebildet wird, so ist der gewünschte Säuregehalt des herzustellenden ameisen-sauren Formiats durch Zugabe von Ameisensäure einzustellen. Die Zugabe kann, wie bereits oben erwähnt, vor oder nach der Abtrennung des Methanols erfolgen.

40

Bevorzugt ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von ameisen-sauren Formiaten, bei dem man Ameisensäuremethylester mit Wasser und einer basischen Verbindung, wie oben definiert, direkt zu ameisen-sauren Formiaten (I) umsetzt und das gebildete
45 Methanol abtrennt. Bei dieser bevorzugten Variante ist eine nachträgliche Einstellung des gewünschten Säuregehalts durch

nachträgliche Zugabe von Ameisensäure im Allgemeinen nicht mehr erforderlich.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man im Allgemeinen ein
5 Molverhältnis von Ameisensäuremethylester "n(Ameisensäuremethyl-
ester)" im Frisch-Feed zum Moläquivalent der basischen Verbindung
"n'(basische Verbindung)" im Frisch-Feed unter Berücksichtigung
aller Dissoziationsstufen, welche durch Addition von Protonen zu
korrespondierenden Säuren führen, welche einem pK_a-Wert von ≥ 3 ,
10 gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, aufweisen, von

$$\frac{n(\text{Ameisensäuremethylester})}{n'(\text{basische Verbindung})}$$

15 gleich 0,5 bis 100 ein. Bevorzugt beträgt das genannte Mol-
verhältnis 1,0 bis 10, besonders bevorzugt 1,1 bis 20, ganz be-
sonders bevorzugt 1,5 bis 6 und insbesondere 1,9 bis 4,1. Unter
dem Begriff "Frisch-Feed" ist dabei der der Produktionsanlage zur
Herstellung der ameisen-sauren Formiate von außen zugeführte
20 Eduktstrom ohne Berücksichtigung eventuell rückgeführter Kompo-
nenten zu verstehen.

Die Menge des beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden
Wassers kann über einen breiten Bereich variieren. Im Allgemeinen
25 setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bei der Umsetzung im
Reaktionsapparat eine Konzentration an Wasser von 0,1 bis
95 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt
von 10 bis 70 Gew.-% ein.

30 Die frisch zugeführte Menge an Wasser entspricht im Allgemeinen
der stöchiometrisch für die Umsetzung erforderlichen Menge.
Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im Allgemeinen bei einer
Temperatur von 0 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 120°C und beson-
ders bevorzugt von 50 bis 80°C durch. Bei Durchführung des
35 erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Druck im Allgemeinen
0,05 bis 1 MPa abs, bevorzugt 0,08 bis 0,5 MPa abs und besonders
bevorzugt 0,09 bis 0,15 MPa abs.

Als Reaktionsapparate können prinzipiell alle Reaktionsapparate
40 eingesetzt werden, welche für Umsetzungen in der Flüssigphase
geeignet sind. Als Beispiele genannt seien Rührkessel und Strahl-
schlaufenreaktor.

Die Abtrennung des gebildeten Methanols erfolgt beim erfindungs-
45 gemäßen Verfahren bevorzugt durch Verdampfung aus dem Reaktions-
gemisch. Als geeignete Methoden zur Verdampfung seien die
Destillation und die Strippung genannt. Bei der Destillation wird

das erhaltene Reaktionsgemisch im Allgemeinen in eine diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betriebene Kolonne überführt und dort abdestilliert. Es ist aber auch möglich, das Methanol nach der Umsetzung aus dem Reaktionsapparat abzu-

5 dampfen. In diesem Fall ist der Reaktionsapparat vorteilhafterweise mit einem Destillationsaufsatz versehen. Bei der Strippung wird ein Stripgas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Als Stripgase geeignet sind prinzipiell alle Gase, welche gegenüber dem Reaktionsgemisch inert sind, wie beispielsweise Luft, Stickstoff,

10 Sauerstoff, Edelgase oder deren Gemische.

Ist beabsichtigt, wässrige Lösungen der Ameisensauren Formiate herzustellen, so erfolgt in der Regel nach der Methanol-Abtrennung die Einstellung des gewünschten Wassergehalts. Dies ge-

15 schieht durch Zufuhr oder Abdestillation von Wasser.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kühlt man das nach der Methanol-Abtrennung erhaltene Gemisch zur Auskristallisation ab und trennt die ausgeschiedenen

20 Ameisensauren Formiate ab. Die genannte Auskristallisation führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von -20°C bis $+30^{\circ}\text{C}$ und bevorzugt von 0°C bis 30°C durch. In der Regel nimmt die Menge an auskristallisiertem Produkt mit fallender Temperatur zu. Die Auskristallisation kann prinzipiell in allen bekannten Appa-

25 raten hierzu durchgeführt werden. Sie kann beispielsweise im Anschluß an die Methanol-Abtrennung direkt im Reaktionsapparat, im Kolonnensumpf, in einem weiteren Rührkessel oder einem sogenannten Kristallisor erfolgen. Die genannte Ausführungsform ist besonders vorteilhaft einsetzbar zur Abtrennung von Ameisensauren

30 Formiaten, welche in der gewünschten Zusammensetzung kristallisierbar sind. Als relevante Beispiele seien Kaliumdiformiat ($\text{HCOOK} * \text{HCOOH}$), Natriumdiformiat ($\text{HCOONa} * \text{HCOOH}$), Natriumtetraformiat ($\text{HCOONa} * 3 \text{HCOOH}$) oder deren Gemische genannt.

35 Die Abtrennung der auskristallisierten Formiate oder Ameisensauren Formiate geschieht im Allgemeinen durch die üblichen und bekannten Methoden, wie beispielsweise durch Filtration oder Zentrifugation.

40 Die nach der Abtrennung der Ameisensauren Formiate erhaltene Mutterlauge setzt man bevorzugt erneut bei der Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und der basischen Verbindung ein.

45 Die Umsetzung von Ameisensäuremethylester mit Wasser und der basischen Verbindung, die Abtrennung von Methanol und die Isolierung der Ameisensauren Formiate kann diskontinuierlich, halb-

10

kontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Bevorzugt führt man die genannte Umsetzung und die Abtrennung von Methanol kontinuierlich durch.

- 5 Besonders bevorzugt stellt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Kaliumdi-formiat ($\text{HCOOK} * \text{HCOOH}$), Natriumdi-formiat ($\text{HCOONa} * \text{HCOOH}$), Natriumtetraformiat ($\text{HCOONa} * 3 \text{HCOOH}$) oder deren Gemische und insbesondere Kaliumdi-formiat her.
- 10 Die Ameisensäuren Formiate werden im Allgemeinen in Form ihrer Lösungen oder kristallin als Feststoffe hergestellt. Sie können gegebenenfalls noch mit weiteren Komponenten, wie beispielsweise weiteren Formiatsalzen versetzt werden. Bei den kristallinen Ameisensäuren Formiaten ist es in der Regel für die Lagerung, den
- 15 Transport und den Einsatz vorteilhaft, diese zusammen mit einem Trocknungsmittel, beispielsweise Silicate oder Stärke, zu einem partikulären Kompaktat oder diversen Formkörpern, wie etwa Tabletten oder Kugeln, zu verdichten.
- 20 Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen. Als Beispiele seien die Verwendung Ameisensäuren Formiate zur Konservierung und Ansäuerung von Gras, landwirtschaftlichen
- 25 Pflanzen, Fisch sowie Fisch- und Fleischprodukten genannt, wie sie beispielsweise in WO 97/05783, WO 99/12435, WO 00/08929 und WO 01/19207 beschrieben sind.

Des Weiteren ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der

30 erfindungsgemäß hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen. Die Verwendung Ameisensäurer Formiate zur Behandlung von Bioabfällen ist beispielsweise in WO 98/20911 beschrieben.

- 35 Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Ameisensäuren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, wie beispielsweise für Zuchtsauen, Mastschweine, Geflügel, Kälber und Kühe. Die genannte Verwendung ist beispielsweise in
- 40 WO 96/35337 beschrieben. Bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Ameisensäuren Kaliumformiate, insbesondere von Kaliumdi-formiat, als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere, insbesondere für Zuchtsauen und Mastschweine.

11

Des weiteren ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten ameisensauren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, zur Behandlung von Bioabfällen und/oder als Additiv in der
5 Tierernährung.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Additiv in der Tierernährung. Als bevorzugte, ameisensaure Formiate enthaltende Produkte seien folgende Mischungen genannt:

10

	Mischung 1	Mischung 2
	(Gew.-%)	(Gew.-%)
Kaliumdiформiat	20 bis 60	60 bis 99
Natriumdiформiat/tetraformiat	20 bis 50	---
15 Kalziumformiat	0 bis 25	0 bis 28
Trocknungsmittel (Silicat oder	0 bis 4	0 bis 4
Stärke)		
Wasser	0 bis 5	0 bis 5

20 Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Kaliumdiформiats in der Tierernährung in Form eines Produkts der Zusammensetzung $98,0 \pm 1$ Gew.-% Kaliumdiформiat, $1,5 \pm 1$ Gew.-% Silicat und $0,5 \pm 0,3$ Gew.-% Wasser.

25 In einer allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung von Kaliumdiформiat legt man in einem Reaktor (z.B. einem Rührkessel) eine wässrige Kaliumhydroxid und/oder Kaliumformiat-Lösung vor, heizt auf die gewünschte Temperatur von bevorzugt 50 bis 80°C auf und beginnt unter Rühren mit der Einlei-
30 tung von Ameisensäuremethylester. Die vorhandene Wassermenge wurde derart eingestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen das gesamte eingesetzte Kaliumsalz sowie auch das gebildete Kaliumformiat gelöst vorliegen. Nachdem eine Menge von einem Mol Ameisensäuremethylester bezogen auf 1 Mol eingesetztem Kaliumsalz
35 zugegeben wurde, beginnt man parallel zur Ameisensäuremethylester-Zufuhr mit der Einleitung von weiterer Kaliumsalz-Lösung. Die Stöchiometrie zwischen Ameisensäuremethylester und dem Kaliumsalz beträgt dabei weiterhin 1:1. Nachdem der gewünschte Flüssigkeitsstand im Reaktor erreicht wurde, beginnt man mit der
40 Überleitung in eine Destillationskolonne. Dort wird nach Erreichung des Betriebspunktes kontinuierlich Methanol über Kopf abdestilliert. Das erhaltene Methanol kann dabei beispielsweise erneut zur Darstellung von Ameisensäuremethylester durch Carbonylierung eingesetzt werden. Der erhaltene Sumpfaustrag wird in ein
45 Kristallisationsgefäß geleitet, unter Rühren mit der bezogen auf Kaliumformiat äquimolaren Menge an Ameisensäure versetzt und auf eine Temperatur von 10 bis 25°C abgekühlt, wobei Kaliumdiформiat

ausfällt. Das ausgefallene Kaliumdiformiat wird über eine Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und einem Trockner zugeführt. Die Mutterlauge, welche noch weiteres gelöstes Kaliumformiat und Ameisensäure enthält wird kontinuierlich zum Reaktionsapparat
5 rückgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung von Kaliumdiformiat legt man in einem Reaktor (z.B. einem Rührkessel) eine wässrige Kaliumhydroxid und/oder Kalium-
10 formiat-Lösung vor, heizt auf die gewünschte Temperatur von bevorzugt 50 bis 80°C auf und beginnt unter Rühren mit der Einleitung von Ameisensäuremethylester. Die vorhandene Wassermenge wurde derart eingestellt, dass unter den Reaktionsbedingungen das gesamte eingesetzte Kaliumsalz sowie auch das gebildete Kalium-
15 formiat gelöst vorliegen. Nachdem eine Menge von 2 Mol Ameisensäuremethylester bezogen auf 1 Mol eingesetztem Kaliumsalz zugegeben wurde, beginnt man parallel zur Ameisensäuremethylester-Zufuhr mit der Einleitung von weiterer Kaliumsalz-Lösung. Die Stöchiometrie zwischen Ameisensäuremethylester und dem Kaliumsalz
20 beträgt dabei weiterhin 2:1. Nachdem der gewünschte Flüssigkeitsstand im Reaktor erreicht wurde, beginnt man mit der Überleitung in eine Destillationskolonne. Dort wird nach Erreichung des Betriebspunktes kontinuierlich Methanol über Kopf abdestilliert. Das erhaltene Methanol kann dabei beispielsweise erneut zur Dar-
25 stellung von Ameisensäuremethylester durch Carbonylierung eingesetzt werden. Der erhaltene Sumpfausstrag wird in ein Kristallisationsgefäß geleitet und auf eine Temperatur von 10 bis 25°C abgekühlt, wobei Kaliumdiformiat ausfällt. Das ausgefallene Kaliumdiformiat wird über eine Filtration oder Zentrifugation abgetrennt
30 und einem Trockner zugeführt. Die Mutterlauge, welche noch weiteres gelöstes Kaliumformiat und Ameisensäure enthält wird kontinuierlich zum Reaktionsapparat rückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung amei-
35 sensaurer Formiate in industriellem Maßstab in hoher Ausbeute, bei gleichzeitig großer Flexibilität bezüglich der Zusammensetzung und unter Einsatz gut zugänglicher Rohstoffe bei einfacher Verfahrensgestaltung und niedrigen Investitionskosten. Das Verfahren besitzt des weiteren den entscheidenden Vorteil, dass
40 das Formiat und in der bevorzugten Ausführungsform auch der Ameisensäureanteil des ameisensauren Formiats direkt aus Ameisensäuremethylester ohne den kostenintensiven und apparativ aufwendigen Umweg über die konzentrierte Ameisensäure gewonnen werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher verfahrenstech-
45 nisch einfach durchführbar und weist gegenüber den Verfahren unter direktem Einsatz von konzentrierter Ameisensäure nach dem Stand der Technik deutlich geringere Investitions- und Energie-

13

kosten auf. Ferner kann auf den Einsatz hochlegierter Stähle verzichtet werden, da die ameisensauren Formiate weitaus weniger korrosiv sind als konzentrierte Ameisensäure.

5 Beispiele

Beispiel 1

In einen 400 mL-Glasautoklaven mit Begasungsrührer wurden 50 g
10 (2,78 Mol) Wasser, 10 g Kaliumformiat enthaltend 2 Gew.-% Wasser (entspricht 0,12 Mol Kaliumformiat), 5 g Kaliumdiformiat enthaltend 2 Gew.-% Wasser (entspricht 0,038 Mol Kaliumdiformiat) und 10 g (0,17 Mol) Ameisensäuremethylester gegeben und für 24 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zur
15 Auskristallisation von Kaliumdiformiat auf Raumtemperatur abgekühlt. Das auskristallisierte Kaliumdiformiat wurde isoliert und getrocknet. Aus dem gaschromatographisch quantitativ bestimmten Gehalt an Ameisensäuremethylester im Filtrat wurde dessen Umsatz zu 72% berechnet. Das Filtrat wurde vollständig eingedampft und
20 das ausgeschiedene Kaliumdiformiat isoliert und getrocknet. Beide Kaliumdiformiat-Proben wurden nun zusammengegeben, gewogen und auf dessen Wasser- und Kalium-Gehalt analysiert. Es wurde ein Kalium-Gehalt von 30 Gew.-% und ein Wassergehalt von 2 Gew.-% ermittelt, was der Zusammensetzung von Kaliumdiformiat mit einem
25 Restgehalt an Kristallwasser entspricht. Korrigiert um die eingesetzte Menge an Kaliumformiat und an Kaliumdiformiat wurden insgesamt 15,5 g (0,12 Mol) Kaliumdiformiat erhalten.

Beispiel 2

30

Beispiel 2 wurde bis auf die Menge an eingesetztem Kaliumdiformiat, welche 0,5 g (entspricht 0,0038 Mol Kaliumdiformiat) betrug, analog Beispiel 1 durchgeführt. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug 72%. Die Mischprobe aus dem auskristallisierten und dem durch Eindampfung gewonnenen Produkt enthielt einen
35 Kalium-Gehalt von 30 Gew.-% und einen Wassergehalt von 2 Gew.-%. Korrigiert um die eingesetzte Menge an Kaliumformiat und an Kaliumdiformiat wurden insgesamt 15,5 g (0,12 Mol) Kaliumdiformiat erhalten.

40

Beispiel 3

In einen 400 mL-Glasautoklaven mit Begasungsrührer wurden 29,9 g (1,66 Mol) Wasser, 9,3 g Kaliumhydroxid (0,17 Mol Kaliumhydroxid)
45 und 20 g (0,33 Mol) Ameisensäuremethylester gegeben und für 24 Stunden auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung zur Auskristallisation von Kaliumdiformiat auf Raumtempera-

14

tur abgekühlt. Das auskristallisierte Kaliumdiформiat wurde isoliert und getrocknet. Aus dem gaschromatographisch quantitativ bestimmten Gehalt an Ameisensäuremethylester im Filtrat wurde dessen Umsatz zu 92% berechnet. Das Filtrat wurde vollständig
5 eingedampft und das ausgeschiedene Kaliumdiформiat isoliert und getrocknet. Beide Kaliumdiформiat-Proben wurden nun zusammengegeben, gewogen und auf dessen Wasser- und Kalium-Gehalt analysiert. Es wurde ein Kalium-Gehalt von 30 Gew.-% und ein Wassergehalt von 2 Gew.-% ermittelt, was der Zusammensetzung von Kaliumdiформiat
10 mit einem Restgehalt an Kristallwasser entspricht. Korrigiert um die eingesetzte Menge an Kaliumformiat und an Kaliumdiформiat wurden insgesamt 19,9 g (0,15 Mol) Kaliumdiформiat erhalten.

Beispiel 4

15

In einen 400 mL-Glasautoklaven wurden 50 g (0,89 Mol) Kaliumhydroxid und 10,25 g Wasser (0,57 Mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden über 6 Stunden bei 60°C 107 g
(1,78 Mol) Ameisensäuremethylester zudosiert. Die Reaktionslösung
20 wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch analysiert. Es wurde kein Ameisensäuremethylester mehr nachgewiesen. Der Flüssigaustrag wurde zur Abtrennung von Wasser und Methanol eingeengt und das Kaliumdiформiat isoliert. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug > 99%, die
25 Ausbeute an Kaliumdiформiat 116 g (0,89 Mol). Der Wassergehalt im Kaliumdiформiat betrug 2,0 Gew.-% und der Kaliumgehalt 29,8 Gew.-%.

Beispiel 5

30

In einen 400 mL-Glasautoklaven wurden 74,8 g (0,89 Mol) Kaliumformiat und 30,0 g Wasser (1,67 Mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden über 6 Stunden bei 60°C 53,5 g
(0,89 Mol) Ameisensäuremethylester zudosiert. Die Reaktionslösung
35 wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch analysiert. Es wurde kein Ameisensäuremethylester mehr nachgewiesen. Der Flüssigaustrag wurde zur Abtrennung von Wasser und Methanol eingeengt und das Kaliumdiформiat isoliert. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug > 99%, die
40 Ausbeute an Kaliumdiформiat 116 g (0,89 Mol). Der Wassergehalt im Kaliumdiформiat betrug 2,2 Gew.-% und der Kaliumgehalt 29,9 Gew.-%.

15

Beispiel 6

In einen 400 mL-Glasautoklaven wurden 50 g (0,89 Mol) Kaliumhydroxid und 10,25 g Wasser (0,57 Mol) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden über 6 Stunden bei 60°C 107 g (1,78 Mol) Ameisensäuremethylester zudosiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Flüssigaustrag gaschromatographisch analysiert. Es wurde kein Ameisensäuremethylester mehr nachgewiesen. Aus dem Flüssigaustrag wurde das Methanol durch Destillation bei Normaldruck abgetrennt. Beim Abkühlen des Sumpfes kristallisiert 21 g an Kaliumdiформiat aus, das durch Filtration isoliert werden konnte. Das so gewonnene Kaliumdiформiat zeichnet sich, ohne das eine zusätzliche Trocknung vorgenommen wurde durch einen geringen Wassergehalt < 2,0 Gew.-% aus. Das restliche Kaliumdiформiat kann durch Abtrennung des Wassers durch Destillation gewonnen werden. Der Umsatz an Ameisensäuremethylester betrug > 99%, die Ausbeute an Kaliumdiформiat betrug insgesamt 116 g (0,89 Mol).

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ameisensauren Formiaten, da-
5 durch gekennzeichnet, dass man Ameisensäuremethylester mit
Wasser und einer basischen Verbindung mit einem pK_a -Wert der
korrespondierenden Säure der entsprechenden Dissoziations-
stufe von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in wässriger Lösung, umsetzt,
10 das gebildete Methanol abtrennt sowie optional den gewünsch-
ten Säuregehalt durch Zugabe von Ameisensäure einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
ein Molverhältnis von Ameisensäuremethylester im Frisch-Feed
zum Moläquivalent der basischen Verbindung im Frisch-Feed
15 unter Berücksichtigung aller Dissoziationsstufen, welche
durch Addition von Protonen zu korrespondierenden Säuren füh-
ren, welche einem pK_a -Wert von ≥ 3 , gemessen bei 25°C in
wässriger Lösung, aufweisen, von 1,0 bis 10 einsetzt.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, dass man bei der Umsetzung im Reaktionsapparat eine
Konzentration an Wasser von 0,1 bis 95 Gew.-% einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
25 net, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 0 bis
150°C und einem Druck von 0,05 bis 1 MPa abs durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, dass man das gebildete Methanol durch Verdampfung aus
30 dem Reaktionsgemisch abtrennt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
das erhaltene Gemisch abkühlt und die ausgeschiedenen amei-
sensauen Formiate abtrennt.
35
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
die bei der Abtrennung der Ameisensauren Formiate erhaltene
Mutterlauge erneut bei der Umsetzung von Ameisensäuremethy-
40 ester mit Wasser und einer basischen Verbindung einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeich-
net, dass man als basische Verbindung Natriumhydroxid,
Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumformiat, Ka-
45 liumhydroxid, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kalium-
formiat und/oder Ammoniak einsetzt.

17

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Kaliumdiformiat, Natriumdiformiat, Natriumtetraformiat oder deren Gemische herstellt.
- 5 10. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Konservierung und/oder Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen.
11. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Ameisensäuren Formiate zur Behandlung von Bioabfällen.
- 10 12. Verwendung der gemäß Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Ameisensäuren Formiate als Additiv in der Tierernährung und/oder als Wachstumsförderer für Tiere.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/12046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/09 C07C53/02 C07C53/06 C07C27/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 218 568 A (HOHENSCHUTZ HEINZ ET AL) 19 August 1980 (1980-08-19) Spalte 1, Zeilen 35-41, 60-65; Spalte 2, Zeilen 6-7, 22-27, 43-45, 53-54; Beispiele 1-2; Ansprüche 1,2 ---	1-7
X	DE 26 53 448 A (BP CHEM INT LTD) 7 July 1977 (1977-07-07) Ansprüche 5,7; Seite 6, Zeilen 3-5, 17 - Seite 7, Zeile 4; Seite 7, Zeilen 12-13; Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 3; Beispiele 1-2 -----	10-12
A		1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2003

Date of mailing of the international search report

26/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/12046

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4218568	A	19-08-1980	DE 2744313 A1	12-04-1979
			DE 2860145 D1	11-12-1980
			EP 0001432 A1	18-04-1979
			IT 1099158 B	18-09-1985
			JP 1404846 C	09-10-1987
			JP 54059216 A	12-05-1979
			JP 62010217 B	05-03-1987
			NO 783298 A ,B,	03-04-1979
DE 2653448	A	07-07-1977	GB 1505388 A	30-03-1978
			CA 1066617 A1	20-11-1979
			DE 2653448 A1	07-07-1977
			FI 763155 A ,B,	28-05-1977
			NL 7612828 A ,B,	01-06-1977
			NO 763788 A ,B,	31-05-1977
			SE 425455 B	04-10-1982
			SE 7612196 A	28-05-1977
			US 4220661 A	02-09-1980
			AU 1963276 A	25-05-1978
			BE 848712 A1	24-05-1977
			BR 7607815 A	11-10-1977
			DD 127475 A5	28-09-1977
			DE 2653449 A1	08-06-1977
			DK 530276 A ,B,	28-05-1977
			DK 530376 A	28-05-1977
			FI 763154 A ,B,	28-05-1977
			FR 2332764 A1	24-06-1977
			IE 43961 B1	15-07-1981
			IT 1203038 B	15-02-1989
			JP 1145271 C	12-05-1983
			JP 52070993 A	13-06-1977
			JP 57035852 B	31-07-1982
			JP 1188031 C	30-01-1984
			JP 52110286 A	16-09-1977
			JP 58011921 B	05-03-1983
			LU 76270 A1	10-07-1978
			NL 7612827 A ,B,	01-06-1977
			NO 763789 A ,B,	31-05-1977
			SE 424805 B	16-08-1982
			SE 7612195 A	28-05-1977
			US 4179522 A	18-12-1979
			ZA 7606293 A	30-05-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12046

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/09 C07C53/02 C07C53/06 C07C27/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 218 568 A (HOHENSCHUTZ HEINZ ET AL) 19. August 1980 (1980-08-19) Spalte 1, Zeilen 35-41, 60-65; Spalte 2, Zeilen 6-7, 22-27, 43-45, 53-54; Beispiele 1-2; Ansprüche 1,2	1-7
X	DE 26 53 448 A (BP CHEM INT LTD) 7. Juli 1977 (1977-07-07)	10-12
A	Ansprüche 5,7; Seite 6, Zeilen 3-5, 17 - Seite 7, Zeile 4; Seite 7, Zeilen 12-13; Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 3; Beispiele 1-2	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/12046

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4218568 A	19-08-1980	DE 2744313 A1	12-04-1979
		DE 2860145 D1	11-12-1980
		EP 0001432 A1	18-04-1979
		IT 1099158 B	18-09-1985
		JP 1404846 C	09-10-1987
		JP 54059216 A	12-05-1979
		JP 62010217 B	05-03-1987
		NO 783298 A , B,	03-04-1979
DE 2653448 A	07-07-1977	GB 1505388 A	30-03-1978
		CA 1066617 A1	20-11-1979
		DE 2653448 A1	07-07-1977
		FI 763155 A , B,	28-05-1977
		NL 7612828 A , B,	01-06-1977
		NO 763788 A , B,	31-05-1977
		SE 425455 B	04-10-1982
		SE 7612196 A	28-05-1977
		US 4220661 A	02-09-1980
		AU 1963276 A	25-05-1978
		BE 848712 A1	24-05-1977
		BR 7607815 A	11-10-1977
		DD 127475 A5	28-09-1977
		DE 2653449 A1	08-06-1977
		DK 530276 A , B,	28-05-1977
		DK 530376 A	28-05-1977
		FI 763154 A , B,	28-05-1977
		FR 2332764 A1	24-06-1977
		IE 43961 B1	15-07-1981
		IT 1203038 B	15-02-1989
		JP 1145271 C	12-05-1983
		JP 52070993 A	13-06-1977
		JP 57035852 B	31-07-1982
		JP 1188031 C	30-01-1984
		JP 52110286 A	16-09-1977
		JP 58011921 B	05-03-1983
		LU 76270 A1	10-07-1978
		NL 7612827 A , B,	01-06-1977
		NO 763789 A , B,	31-05-1977
		SE 424805 B	16-08-1982
		SE 7612195 A	28-05-1977
		US 4179522 A	18-12-1979
		ZA 7606293 A	30-05-1978